Von der Wirkung der Sublimatdämpfe.

Penada erzählt *) einen Fall, wo ſich ein an hartnäckigen Geſchwüren des Zäpfchens der Mandeln und des Gaumenſegels leidender dreißigjähriger Mann von einem Quackſalber verleiten ließ, durch eine Röhre Sublimatdämpfe in den Mund gehen zu laſſen. Am ſiebenten Tage entſtand Fieber, heftiger Speichelfluß, die Zähne wackelten, ſelbſt als jener gehoben war, und eines Morgens löſte ſich, als der Kranke am Oberkiefer rüttelte, der größeſte Theil deſſelben, mit allen darin enthaltenen Zähnen, ohne Schmerzen ab.

Ueber das Verhalten reiner und kohlenſaurer Magneſia gegen Sublimat.

Herr Profeſſor Geiger fand, daß ſowohl reine als kohlenſaure Magneſia den Sublimat zerſetzen, ähnlich den übrigen fixen Alkalien, und rothes Queckſilberoxyd ausſcheiden. Das Gelbwerden der reinen und kohlenſauren Magneſia mit Sublimat iſt daher keine richtige Probe für einen Kalkgehalt der Magneſia, obwohl ſolche noch in einigen Werken angegeben iſt (Geiger's Magaz. XVII. 65).

Ueber einige Verbindungen des Queckſilbers;

von

C. G. Mitſcherlich **).

1) Neutrales ſalpeterſaures Queckſilber-

*) Nuovi Saggi della Cesarea Academica di Scienze, Lettere ed Arti di Padova II. 4. 1825; Magaz. der ausländ. Lit. der geſ. Heilk. von Gerſon u. Julius, Sept. Oct. 1827. 324.

**) Poggendorf's Annalen IX. 387.

oxydul. Entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Queckſilber. Es schießen durchsichtige Krystalle an, die aber, wenn Metall im Ueberschuß vorhanden ist, nach einiger Zeit eine andere Form annehmen und nun ein basisches Salz bilden. So lange viel freie Säure zugegen ist, bildet sich das neutrale Salz, wenn erstere aber abnimmt, so scheint ihre Wirkung sich darauf zu beschränken, das Metall in Oxydul zu verwandeln und nun das neutrale Salz sich zum Theil aufzulösen, Oxydul aufzunehmen und eine basische Verbindung zu bilden.

Versuche ergaben, daß die Krystalle ein wahres neutrales salpetersaures Queckſilberoxydul sind. Durch viel Wasser zersetzt sich dieses Salz bekanntlich in saures auflösliches und basisches unlösliches. Es bildet sich dabei kein basisches Oxydsalz, denn Zusatz von Kali oder Ammoniak zeigt, daß das Oxydul nicht verändert ist. Schon bei der Temp. des kochenden Wassers zersetzt sich das neutrale Salz. Zusammensetzung = $\dot{Hg}\,\dddot{N} + 2\,Aq.$

	Versuch.	Theorie.	
Queckſilberoxydul	73,78	74,54	2,83 Sauerstoff
Salpetersäure	19,57	19,09	14,16
Wasser	6,65	6,37	5,66.
	100.	100.	

2) Basisches salpetersaures Queckſilberoxydul. Krystallisirt aus derselben Auflösung wie das vorige Salz, wenn dieselbe noch mit metallischem Queckſilber in Berührung ist. Durch Wasser zerfällt es in eine saure auflösliche und basische unlösliche Verbindung. Zusammensetzung = $\dot{Hg}^3\,\dddot{N}^2 + 3\,Aq.$

	Verſuch.	Theorie.		
Queckſilberoxydul	82,09	82,40	Sauerſtoff =	3,13
Salpeterſäure .	14,21	14,08		10,46
Waſſer . . .	3,70	3,52		3,13
	100.	100.		

Da das Verhältniß des Sauerſtoffs der Säure zu dem der Baſe $3\frac{1}{3}$: 1 wie im obigen Salze ſehr ſelten vorkömmt, ſo glaubte ich auch noch eine Verbindung, in der das Verhältniß wie $2\frac{1}{2}$: 1, darſtellen zu können. Die Kryſtalle des baſiſchen Salzes wurden deshalb in ſäuerlichem Waſſer aufgelöſt und die Auflöſung mit friſch gefälltem Oxyde digerirt. Es ſetzten ſich Kryſtalle ab, deren Form von beiden obigen Verbindungen zwar verſchieden war, aber doch dieſelbe Zuſammenſetzung hatten. Das baſiſche ſalpeterſaure Queckſilberoxydul gehört alſo zu den dimorphen Körpern.

Der Niederſchlag, welchen Waſſer mit dem neutralen Salz hervorbringt, verhält ſich chemiſch genau wie das kryſtalliſirte baſiſche Salz; derjenige, welchen das kryſtalliſirte baſiſche Salz durch Waſſer giebt, konnte nicht kryſtalliſirt erhalten werden, auch die baſiſchen Verbindungen, welche Donavan durch Behandeln des neutralen Salzes mit Waſſer erhielt und die als gelbe oder blaulichgraue Pulver erſchienen, ſind nur als Gemenge von baſiſchen Verbindungen mit reinem Oxydul anzuſehen, denn durch fortgeſetztes Waſchen des Salzes mit heißem Waſſer erhält man endlich reines Oxydul.

3) Salpeterſaures Queckſilberoxyd entſteht durch Auflöſen von Queckſilber in heißer überſchüſſiger concentrirter Salpeterſäure oder durch Erhitzen des ſalpeterſauren Oxyduls. Kryſtalliſirt ſchwierig, zerfällt durch Waſſer in eine ſaure und baſiſche Verbindung, die Kryſtalle ſind ein baſiſches Salz.

Die Methode, nach welcher man ſich das neutrale Salz

durch Wechselzersetzung von salpetersaurem Silber mit Quecksilberchlorid verschafft, giebt nur eine Auflösung des neutralen Salzes; es gelang mir auf keinem Wege, diese Verbindung in fester Form darzustellen, indem immer das basische Salz auskrystallisirte. Die Analyse der Krystalle ergab die Zusammensetzung $= \ddot{H}g\dddot{N}^2 + 2\,Aq$.

	Versuch.	Theorie.		
Quecksilberoxyd	75,88	75,32	5,514	Sauerstoff
Salpetersäure	18,90	18,58	13,78	„
Wasser	5,22	6,20	5,514	„

4) Salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak (Mercur. solub. Hahnemann). Man sah diese Verbindung, nach Bucholz's Methode dargestellt, bisher für ein Gemenge an von reinem Oxydul, metallischen Quecksilber und einer Doppelverbindung der Salpetersäure mit Quecksilberoxydul und Ammoniak. Durch Zusatz von Ammoniak zu der salpetersauren Quecksilberoxydullösung werde Oxydul ausgeschieden und salpetersaures Ammoniak gebildet, welches mit einem Theil des ausgeschiedenen Oxyduls eine in Wasser lösliche Doppelverbindung bilde, die durch Zusatz von mehr Ammoniak nicht mehr aufgelöst bleiben könne und sich als weißes Pulver abscheide; das Quecksilbermetall werde durch die desoxydirende Wirkung des Ammoniaks gebildet. Wäre diese Theorie richtig, so müßte der zuerst durch verdünntes Ammoniak gefällte Niederschlag reines Oxydul seyn; er enthält aber noch Salpetersäure und Ammoniak und der weiße Niederschlag müßte Oxydul enthalten, er enthält aber Oxyd, und endlich müßte auch jene Doppelverbindung in der Flüssigkeit beim Abrauchen zu erkennen seyn, aber man findet nur Krystalle von salpetersaurem Quecksilberoxydul darin und keine Spur eines Körpers, der viel schwerer löslich seyn soll als dieses.

Der Mercur. solub. ist aber ein wahres Doppelsalz,

man erhält daſſelbe am beſten, wenn man reines kryſtalliſirtes ſalpeterſaures Queckſilberoxydul in Waſſer, dem man etwas Salpeterſäure zugeſetzt hat, auflöſt und nun verdünntes Ammoniak hinzuſetzt; ſo lange die Flüſſigkeit noch nicht alkaliſch reagirt, ſieht man keine Spur des weißen Körpers.

Beim Zuſatz des Ammoniaks entſteht ſalpeterſaures Ammoniak; ein Theil deſſelben nimmt im Entſtehen die ganze Quantität des ausgeſchiedenen Queckſilberoxyduls auf, und bildet damit das Doppelſalz, ſalpeterſaures Queckſilberoxyd-Ammoniak. Die rückſtändige Flüſſigkeit enthält ſalpeterſaures Queckſilberoxydul und ſalpeterſaures Ammoniak und die Zerſetzung und Verbindung geht noch auf dieſe Weiſe ſo lange vor ſich, bis alles ſalpeterſaure Queckſilberoxydul in ſalpeterſaures Ammoniak und ſalpeterſaures Queckſilberoxydul-Ammoniak verwandelt worden iſt. Setzt man nun noch mehr Ammoniak hinzu, ſo wird die Flüſſigkeit alkaliſch und der Niederſchlag zerſetzt, und der grauſchwarze Niederſchlag ändert ſich in ein höchſt fein zertheiltes ſchweres graues Pulver um, das mit Salzſäure erhitzt metalliſches Queckſilber bildet. In der Flüſſigkeit findet man Oxyd. Das Oxydul iſt alſo zu Metall und Oxyd zerſetzt. Dieſe Zerſetzung wird dadurch erklärt, daß das ſalpeterſaure Ammoniak eine größere Verwandtſchaft zum Oxyd als zum Oxydul hat, daß das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul-Ammoniak ſich in einen Ueberſchuß von Ammoniak auflöſt und eine Verbindung bildet, die ſalpeterſaures Queckſilberoxyd und Ammoniak in andern Verhältniſſen enthält. Nimmt man concentrirtes ſtatt verdünntes Ammoniak, ſo findet dieſelbe Zerſetzung an den Punkten, wo Ueberſchuß an Ammoniak iſt, Statt, eben ſo als wenn in der ganzen Maſſe Ammoniak-Ueberſchuß iſt.

Das auf obige Weiſe dargeſtellte Produkt ſo lange

ausgesüßt, bis die abgelaufene Flüssigkeit keine Reaction auf Queckſilber mehr giebt und zwiſchen Löſchpapier langſam getrocknet, iſt grau, und es darf ſich kein metalliſches Queckſilber mechaniſch ausdrücken laſſen. Zuſammenſetzung $\dot{N}H^6\dddot{N} + 3\dot{H}g$.

	Verſuch.	Theorie.	
Queckſilberoxydul	88,95	89,89	3,41 Sauerſtoff
Ammoniak .	2,46	2,43	
Salpeterſäure .	7,32	7,68	5,69

5) Salpeterſaures Queckſilberoxyd-Ammoniak. Eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd wird mit Ammoniak gefällt. Weißer in Waſſer unlöslicher Niederſchlag. Zuſammenſetzung $2\dot{N}H^6\dddot{N} + 3\dot{H}g$.

	Verſuch.	Theorie.	
Queckſilberoxyd	81,53	82,19	6,02 Sauerſtoff
Ammoniak . .	4,68	4,28	
Salpeterſäure .	14,34	13,63	10,03

Wenn bei Darſtellung dieſer Verbindung ein Ueberſchuß von Ammoniak vorhanden iſt, ſo findet man, daß ein Theil des weißen Pulvers wieder aufgelöſt wird und nachher kleine Kryſtalle anſchießen. Dieſe Kryſtalle haben eine gelbliche Farbe, ſind ſchwerlöslich, ſelbſt in Salpeterſäure. Schwefelſäure und kauſtiſche Alkalien wirken nicht darauf, Baryt nur unvollkommen; Salzſäure und Schwefelbarium zerſetzen ſie aber leicht. Zuſammenſetzung $\dot{N}H^6\dddot{N} + \dot{H}g$.

	Verſuch.	Theorie.	
Queckſilberoxyd	75,22	75,50	5,53 Sauerſtoff
Ammoniak	5,80	5,89	
Salpeterſäure	18,12	18,61	13,81

6) Chlorqueckſilber-Ammoniak (Mercur. praecipit. alb.). Sublimatauflöſung mit Ammoniak gefällt giebt einen weißen in Waſſer unlöslichen Niederſchlag.

Alembrothsalz, neutrales Doppelsalz aus Chlorammonium und Chlorquecksilber mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien gefällt, giebt dieselbe Verbindung. Zusammensetzung $\dot{N}H^6\ddot{M} + \ddot{H}g + Aq$.

	Versuch.	Theorie.
Quecksilberoxyd	82,41	83,10
Ammoniak .	7,10	6,48
Salzsäure .	10,70	10,42
	100,21.	100.

Ueber Mercur. solub. Hahnem. und die Ammoniak-Quecksilbernitrate;

vom

Apotheker Pagenstecher in Bern *).

Soubeiran betrachtet den Merc. solub. H. als ein Gemenge von weißem salpetersauren Ammoniak-Quecksilberoxydul (= 4 At. Q.oxydul, 1 At. Ammoniak, 1 At. Salpeters.) und schwarze basischen salpetersauren Quecksilberoxydul (4 At. Q.oxydul, 1 At. Säure); ich habe den Merc. sol. H. als ein Gemenge von Quecksilberoxydul, fein zertheilten metall. Quecksilber und basischem salpeters. Ammoniakquecksilberoxyd betrachtet in nach der zugesetzten Ammoniakmenge veränderlichen Proportionen, zuweilen können aber auch kleine Antheile des gelben basischen salpetersauren Oxyduls dabei befindlich seyn, welches entsteht, wenn das neutrale Salz mit vielem Wasser übergossen wird. Mercur. ciner. Black stellte sich nur stets als ein Gemenge von salpeters. Ammoniakquecksilberoxyd und fein zertheiltem Q. Metall dar.

Buchners' Repert. *) XXVI. 1.